

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-56610

|                        |       |         |                       |
|------------------------|-------|---------|-----------------------|
| ⑤ Int.Cl. <sup>4</sup> | 識別記号  | 庁内整理番号  | ⑬ 公開 昭和63年(1988)3月11日 |
| G 02 B 6/00            | 3 9 1 | 7370-2H |                       |
| C 09 K 11/06           |       | 7215-4H |                       |
| G 02 B 6/00            | 3 2 6 | 7370-2H | 審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁) |

⑭ 発明の名称 プラスチック蛍光ファイバー

⑮ 特 願 昭61-200120

⑯ 出 願 昭61(1986)8月28日

|         |                              |     |                                |
|---------|------------------------------|-----|--------------------------------|
| ⑰ 発 明 者 | 豊 島                          | 真 一 | 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内 |
| ⑰ 発 明 者 | 勝 田                          | 成 樹 | 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内 |
| ⑰ 発 明 者 | 三 井                          | 良 一 | 静岡県富士市蛟島2番地の1 旭化成工業株式会社内       |
| ⑱ 出 願 人 | 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号 |     |                                |
| ⑲ 代 理 人 | 弁理士 阿 形 明                    |     |                                |

明 細 書

1. 発明の名称 プラスチック蛍光ファイバー

2. 特許請求の範囲

1 ユロピウム又はテルビウム若しくはその両方に配位した含フッ素β-ジケトン・アルキルリン酸エステル協同配位子錯体を、多層構造をなす光ファイバーの少なくとも1層に含有させたことを特徴とするプラスチック蛍光ファイバー。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は新規なプラスチック蛍光ファイバーに関するものである。さらに詳しくいえば、本発明は、センサーや、ファイバー型の光波長変換素子及び可視光エネルギー伝送などに好適な、可視光での導光性能が良く、かつ耐候性に優れる上に高い紫外-可視変換機能を有するなど、実用性に優れたプラスチック蛍光ファイバーに関するものである。

従来の技術

光ファイバーに蛍光体を混入させた蛍光ファイバーは、該蛍光体の光トランスデューサ機能を利用して、例えば装飾や照明、あるいはセンサーなどへの応用が試みられている。

この蛍光ファイバーとしては、例えばステレン樹脂やアクリル樹脂などの芯に有機蛍光体を添加した蛍光ファイバーや、石英ガラスの芯に希土類イオンを添加した蛍光ファイバーなどが知られており、例えばアクリル樹脂にアゾ染料を添加して芯として蛍光ファイバー(特開昭58-34333号公報)や、センサーへの応用として、放電検出装置(特開昭58-69425号公報)が開示されている。

しかしながら、これらに应用されている有機蛍光体は、可視部に幅広い吸収域を有するために、通常でも有色であり、かつ耐候性に劣るという欠点を有している。

また、石英ガラスを芯としたものは、プラスチック製に比べて、作業性や可とう性に劣る上に、

長時間の紫外光照射により、ガラス組成が変化するなどの欠点がある。

一方、可視光に対して透明でかつ紫外光照射により蛍光を発するものとして、ユクロビウム又はテルビウムの $\beta$ -ジケトン錯体が知られている。しかしながら、単なる $\beta$ -ジケトン配位では、発光強度が弱いという欠点があつて、十分な発光強度を得るためには、高価な錯体の大量使用を免れず、その上該錯体合成の際に、 $\beta$ -ジケトンのみでなく、水分子も同時に配位するため、加水分解が起こりやすく、かつ熱安定性が悪い上にポリマーとの相溶性もよくないなどの問題がある。

発明が解決しようとする問題点

このように、従来の蛍光ファイバーや蛍光体は種々の欠点を有しており、実用性に優れた紫外-可視変換機能を有する蛍光ファイバーはこれまで見出されておらず、その開発が強く望まれていた。

本発明の目的は、このような要望にこたえ、前記の欠点が改良されて、可視域での導光性能がよく、かつ耐候性に優れる上に、高い紫外-可視変

換機能が有するなど、実用性に優れたプラスチック蛍光ファイバーを提供することにある。

問題点を解決するための手段

本発明者らは、前記の実用性に優れたプラスチック蛍光ファイバーを開発すべく鋭意研究を重ねた結果、蛍光体として特殊な錯体を用いることにより、その目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至つた。

すなわち、本発明は、ユクロビウム又はテルビウム若しくはその両方に配位した含フッ素 $\beta$ -ジケトン・アルキルリン酸エステル協同配位子錯体を、多層構造をなす光ファイバーの少なくとも1層に含有させたことを特徴とするプラスチック蛍光ファイバーを提供するものである。

以下、本発明を詳細に説明するが、まず蛍光体について説明する。

本発明の蛍光ファイバーに用いる蛍光体は、ユクロビウム又はテルビウム若しくはその両方に、配位子として $\beta$ -ジケトンのみでなく、アルキルリン酸エステルも協同配位させたものであつて、

$R(R'O)_2PO$  で表わされるフォスフィネート、式  $(RO)_3PO$  で表わされるフォスフェートが挙げられる。ここで、 $R$ 、 $R'$ 、 $R''$  は炭素数1~18のアルキル基、フェニル基、アルキルフェニル基、ハロゲン原子を表わす。代表的なものを示すと、トリメチルフォスフェート、トリエチルフォスフェート、トリブチルフォスフェート、トリオクチルフォスフェート、トリブトキシエチルフォスフェート、トリスクロロエチルフォスフェート、トリフェニルフォスフェート、トリクレジルフォスフェート、トリキシレニルフォスフェート、オクチルジフェニルフォスフェート、トリラウリルフォスフェート、トリセチルフォスフェート、トリステアリルフォスフェート、ジブチルブチルフォスフィネート、ジ-2-エチルヘキシルフォスフィネート、トリブチルフォスフィンオキシド、トリオクチルフォスフィンオキシド、トリフェニルフォスフィンオキシド、クロルメチルフォスフィンオキシドなどがある。

この蛍光体の吸収スペクトルと蛍光スペクトル

発光強度が格段に高く、かつ透明樹脂に混合し、固定させることで、さらに発光強度が増加するなど、優れた特徴を有している。したがつて、導光性能の低下を防ぐために、該蛍光体添加量を低濃度に抑えても、十分な蛍光を発生させることができる。さらに、その合成の際、不安定要素となる水分子の配位がないために、熱安定性及び耐候性が著しく向上している。

前記含フッ素 $\beta$ -ジケトンとしては、例えばヘキサフルオロアセチルアセトン、トリフルオロアセチルアセトン、ベンゾイルトリフルオロアセトン、テノイルトリフルオロアセトン、フロイルトリフルオロアセトン、ビバロイルトリフルオロアセトン、ヘプタフルオロブタノイルビバロイルメタンなどが挙げられるが、これらの中でヘキサフルオロアセチルアセトン及びトリフルオロアセチルアセトンが好適である。

一方、アルキルリン酸エステルとしては、式  $RRR'PO$  で表わされるフォスフィンオキシド、式  $RR(R'O)PO$  で表わされるフォスフィネート、式

の例を第1図及び第2図に示す。第1図及び第2図は、それぞれユロビウム錯体の1例及びテルビウム錯体の1例の吸収スペクトルと蛍光スペクトルを示す図であり、図中Aは吸収スペクトルを、Bは蛍光スペクトルを表わす。

この第1図及び第2図で示されるように、該蛍光体は希土類元素特有の線幅の狭い蛍光スペクトルをもち、ユロビウム錯体は赤に、テルビウム錯体は緑に、両者を混合した場合は、その比率により、赤から緑の中間の蛍光を発する。これらの錯体は可視域での吸収がないので、紫外光が照射されない場合、見た目には一般のプラスチック光ファイバーと何ら変わりがない。

その他、この蛍光体は、常温で液状である上に、溶剤やモノマーにも良く溶解するので、モノマーにこの蛍光体を添加して溶液重合や塊状重合を行えば、均一に蛍光体が分散した高品質なポリマーを得ることができる。もちろん、清浄な環境下であれば、ペレットと均一に混合することも可能である。

してきた紫外光により、芯内の蛍光体が、可視光を蛍光として発し、そのうち、伝搬モードに合ったものが芯内を伝搬していき、合わないものが外部へ放散される。伝搬していく蛍光から見れば、蛍光体は不純物と映るわけであるが、前記したように、この蛍光体はポリマーとの相溶性が極めて良いので、導光性能の低下は最小限に抑えられる。

#### (2) 鞘に蛍光体を添加したもの

第4図に、鞘に蛍光体を添加したプラスチック蛍光ファイバーの1例の断面図を示す。このファイバーは芯2が蛍光体4を含有する鞘3で被覆された構造となつている。この構造では、側面から照射された紫外光によつて、鞘内の蛍光体は蛍光を四方八方に放射するが、芯内を伝搬していく光は理論上は存在しない。これは第5図に示したように、屈折の法則により、鞘側から入射してきた光の芯・鞘界面への入射角は、臨界角より小さくなることはないからである。

なお、第5図は鞘側からの入射光5が理論上芯内を伝搬しえないことを示す説明図であり、6は

また、該蛍光体の添加量は、芯又は鞘などの蛍光体希釈ポリマーに対し、好ましくは0.01～4.0重量%、より好ましくは0.1～1.0重量%の範囲で選ばれる。この量が0.01重量%未満では蛍光が弱くて実用的でなく、一方4.0重量%を超えると、その量の割には蛍光発光量は増加せず、むしろファイバー強度が低下し、実用に供しえなくなる。

次に、多層構造について説明する。

本発明のプラスチック蛍光ファイバーは、ファイバーの端面のみならず、ファイバーの側面から照射された紫外光によつても蛍光体が全方向に蛍光を発するという性質を有している(詳細は後述)。これらの蛍光を有効に捕捉するためには、蛍光体含有層、導光層、芯、鞘は、各種の組合せが考えられる。

#### (1) 芯に蛍光体を添加したもの

第3図に、芯に蛍光体を添加したプラスチック蛍光ファイバーの1例の断面図を示す。このファイバーは蛍光体4を含有する芯2が鞘3で被覆された構造となつている。この構造では、鞘を透過

芯内伝搬光である。

しかし、この蛍光ファイバーの導光性能は通常のプラスチック光ファイバーと同等であり、その用途については、一部伝送先の鞘側への漏れ、側面からの紫外光照射などを利用した装飾用光ファイバー、暗所で位置の検知しやすい光ファイバーなどに応用できる。

#### (3) 別に蛍光体含有層を設けたもの

第6図に、芯と鞘との間に蛍光体含有層を設けたプラスチック蛍光ファイバーの1例の断面図を示す。このファイバーは、芯2と鞘3との間に、蛍光体4を含有する層7を設けた構造となつている。このファイバーにおいて、芯の屈折率 $\geq$ 蛍光体含有層の屈折率 $>$ 鞘の屈折率というようにすれば、伝搬モードにある蛍光は、鞘・蛍光体含有層界面で、全反射を繰り返しながら伝わっていく。この蛍光ファイバーは、(1)の構造のものよりも散乱損失を低く抑えることができる。

第7図に、通常のプラスチック光ファイバーの回りに、新たに蛍光体含有層を設けたプラスチック

ク蛍光ファイバーの1例の断面図を示す。このファイバーは芯2の周りに鞘3が被覆され、さらにその周囲に蛍光体4を含有した層7が被覆された構造となつている。このファイバーにおいて、芯の屈折率 $>$ 鞘の屈折率 $\leq$ 蛍光体含有層の屈折率というようにすれば、(2)の構造のものと同様の効果が得られる。

(4) 芯に蛍光体を添加し、かつ別に導光層を設けたもの

第8図に、蛍光体を含有する芯2の周囲に、芯材と同等な低損失プラスチックから成る導光層8を設け、さらにその外周に鞘3を被覆した構造のプラスチック蛍光ファイバーの1例の断面図を示す。このファイバーにおいては、その屈折率を、導光層の屈折率 $\geq$ 芯の屈折率 $>$ 鞘の屈折率というようにすれば、伝送光は、芯・導光層界面や導光層・鞘界面で、全反射を繰り返しながら、伝わっていく。この蛍光ファイバーも、散乱損失を(1)の構造のものより低く抑えることができる。

本発明のプラスチック蛍光ファイバーに使用で

ベレットと該蛍光体とを、加熱・混合したのち、押出し成形によつて紡糸することにより、プラスチック蛍光ファイバーを得ることもできる。もちろん、上記製造法に限定されるものではなく、その他のプラスチック光ファイバーの製造法に、この蛍光体を添加するという操作を加えるだけで、本発明の蛍光ファイバーは簡単に製造できる。

次に、第9図、第10図をもとに、本発明ファイバーの機能について説明する。

第9図は本発明の蛍光ファイバーの機能を簡単に図示したものであり、側面から入射した光5により、蛍光体4が発光し、伝搬モードに合わない光9が外部へ放散され、合つた光が加算され、芯内伝搬光6として強度を増大させながら伝搬していくことを表わしている。

第10図は、通常的光ファイバーの機能について簡単に図示したものであり、開口数11内で入射してきた光10しか伝搬していかないことを表わしている。9は光ファイバーを透過していく光である。

きる透明樹脂としては、芯材には、メチルメタクリレートを主体とした樹脂、スチレンを主体とした樹脂、ポリカーボネートを主体とした樹脂などが挙げられ、鞘材には、フッ化メタクリレートを主体とした樹脂、メタクリレートを主体とした樹脂、フッ化ビニリデンを主体とした樹脂、4-メチルペンテン-1を主体とした樹脂、ポリカーボネートと他の樹脂とのブレンド樹脂などが挙げられるが、もちろんこれに制限されることなく、光ファイバーとしての特性を保持した組合せであれば任意のものを用いることができる。

本発明のプラスチック蛍光ファイバーは、蛍光体とプラスチックとが高い相溶性を有することから、通常プラスチック光ファイバーの製造方法と大差なく製造することができる。

例えば、公知の方法で精製したモノマーと該蛍光体を混合し、溶液重合又は塊状重合を行つて、透明度の高い、含蛍光体樹脂を得たのち、公知の紡糸法を行えば、本発明のプラスチック蛍光ファイバーが得られる。あるいは、純粋なポリマーの

#### (イ) 光波長変換

本発明で用いる蛍光体は、吸収した紫外光を効率よく可視光に変換し、蛍光として発する。これを利用して、入射光の波長変換が行える。この際、蛍光の一部は、芯内に閉じ込められている上、前記(3)で説明した光増幅機能もあるので、変換効率が高く、この紫外-可視変換機能を利用すれば、例えば、通常的光ファイバーでは伝送できない紫外光の検出・計測が可能となる。

#### (ロ) 側面から照射された光の検出

通常的光ファイバーは、端面へ開口数内で入射していく光しか伝送されない。しかし、本発明では、芯内などに蛍光体が添加されているので、側面から紫外光が入射した場合でも、蛍光体が可視光を全方向に放射し、そのうち伝搬モードに合つた光が伝搬していく。特に、ポリメチルメタクリレート樹脂のように、可視域での導光性能がよいものを組み合わせれば、十分遠くまで信号を伝えることができる。そのため、発生位置の不確かな紫外光や、発生位置の変化する紫外光も、検出で

きる。

#### (イ) 光増幅

側面からの紫外光照射により、照射を受けたファイバー内の蛍光体がすべて発光するので、伝搬していくに従って蛍光が加算され、伝送光の強度が増大していく。そのため、弱い紫外光も検出できるし、芯内に大量の光を閉じ込め、伝送することができる。

#### (ロ) 紫外光の選択

本発明で用いる蛍光体は、350 nm 付近の紫外光にのみ励起されるので、可視光で明るい室内であつても、紫外光のみを選択し、検出・伝搬する。

#### (ハ) 装飾

紫外光を端面や側面から照射すれば、伝搬モードに適さない光が外部へ放散され、ファイバー全体が美しく発光する。また、蛍光と波長の異なる可視光を芯内に通せば、端面から、側面とは違った光が放射され、装飾効果が増す。

#### (ニ) その他

その他、センサー機能と信号伝送機能とが、一

プラスチック光ファイバーの大きな開口数と、可視域で低損失であることを利用しての、可視光エネルギー伝送が考えられている。これに、本発明のプラスチック蛍光ファイバーを用いれば、側面からの紫外光も波長変換し、伝送する機能をもっているので、紫外光ランプの回りに巻き付けることにより、実に簡単に大量の可視光を芯内に閉じ込め、伝送することができる。

#### 発明の効果

本発明のプラスチック蛍光ファイバーは、蛍光体として、希土類元素特有の幅の狭い発光スペクトルを有し、かつ可視域に吸収がない上に、ポリマーとの相溶性や耐候性のよいものを用いているので、従来のものに比べて、導光性能や耐久性に優れ、かつ高い紫外-可視変換機能を有しており、しかもプラスチック光ファイバーの特徴である軽くて、可とう性や作業性に富むなどの利点を有し、さらに、蛍光体が長さ方向に分布していることにより、光増幅され、また側面から入射してくる紫外光までも検出できる、などの特徴を有している。

体化されていることによる高い伝送効率やプラスチック製なので、可とう性・作業性に優れ、通常のプラスチック光ファイバーといった、他の光学部品との接続が容易であることなどが挙げられる。

本発明のプラスチック蛍光ファイバーは、このような機能を有しているので、その応用としては、次に示すようなセンサー、光波長変換素子、光変調素子、可視光エネルギー伝送などへの利用が挙げられる。

センサー；

本発明ファイバーは蛍光体の発光を利用しているので、センサーに応用した場合、従来の光ファイバーセンサーのように、常時光を伝搬させておく必要がなく、構成も簡単で、かつコストも安い光変調・光波長変換素子；

従来の圧電性結晶などを用いた光波長変換素子と異なり、加工精度は必要とされず、製造法や構成が簡単である上に、ファイバー型であるので、曲げに強くて使いやすい。

可視光エネルギー伝送；

これらの特徴を利用して、センサーや、ファイバー型の光波長変換素子、可視光エネルギー伝送など、幅広く応用できる。

#### 実施例

次に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこの実施例によつてなんら限定されるものではない。

#### 実施例

蛍光体として、ユウロピウムに配位した、ヘキサフルオロアセチルアセトン・トリオクチルフォスフィンオキソド協同配位子錯体を用い、この蛍光体を、ポリメチルメタクリレート樹脂を芯、ポリフッ化メタクリレート樹脂を鞘とした、SI型プラスチック光ファイバーの芯へ添加し、プラスチック蛍光ファイバーを製造した。この製造法を次に示す。

すなわち、メチルメタクリレートに重合開始剤アゾビスオクタンと連鎖移動剤n-ブチルメルカプタンと溶剤エチルベンゼンを加え135℃で重合し、重合体含有率45重量%の反応液を製造した。

この反応液に、ユウロビウムに配位したヘキサフルオロアセチルアセトン・トリオクタルフオスフィンオキンド協同配位子錯体を、重合体重量に対し0.3%添加し、30分間かきまぜたのち、脱揮押出機へ送り、揮発分を除去後、複合紡糸機へ導入して、ポリフルオロアルキルメタクリレート系の屈折率1.41の鞘ポリマーで被覆し、蛍光体0.3重量%を含有するポリメチルメタクリレートから成る直径0.98mmのコアとその外側に、0.01mmの厚さにクラッドを被覆した芯鞘構造から成る、SI型のプラスチック蛍光ファイバーを製造した。

このようにして得られた蛍光ファイバーを用いて以下のテストを行った。

#### 導光損失測定

10m-1mのカットバック法により、導光損失を測定した。第11図にそのスペクトルを示す。

この図から分かるように、導光損失が最も少ないのは波長660nmの場合で、675dB/kmである。

#### 紫外光センサー

全長1mのプラスチック蛍光ファイバーを用い、

ル、Bは蛍光スペクトルを示す。

第3図、第4図、第6図、第7図及び第8図は、それぞれ本発明のプラスチック蛍光ファイバーの異なった構造の例を示す断面図、第5図は鞘側からの入射光が理論上芯内を伝搬しえないことを示す説明図であり、第9図及び第10図はそれぞれ本発明の蛍光ファイバー及び通常の光ファイバーの機能についての説明図である。

図中符号1はプラスチック蛍光ファイバー、2は芯、3は鞘、4は蛍光体、5は鞘側からの入射光、6は芯内伝搬光、7は蛍光体含有層、8は導光層、9は光ファイバーを透過していく光、10は開口数内で端面に入射した芯内伝搬光、11は開口数である。

第11図は実施例における本発明のプラスチック蛍光ファイバーの導光損失スペクトル図、第12図はその蛍光ファイバーを用いて日中の紫外光量を測定した場合の時刻と芯内の光量との関係を示すグラフである。

日中における紫外光量を測定した。測定方法は、ファイバーを水平に一直線に伸ばして日向に置き、芯内を流れる光量をパワーメーターを用いて一定時間ごとに測った。ただし、端面は太陽の方向には向けていない。この結果を第12図に示す。第12図は、時刻と芯内の光量との関係を示すグラフであり、測定日(1986.08.06)は、天気が快晴であつたので、12時過ぎにピークをもつきれいな山型のグラフとなつている。

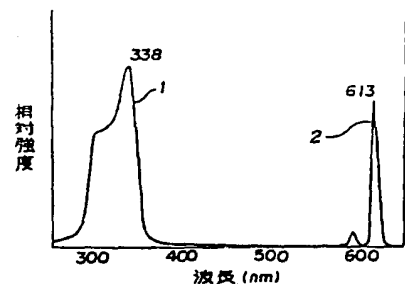
#### 可視光エネルギー伝送

紫外光ランプの回りにプラスチック蛍光ファイバーをはり付け、芯内を流れるエネルギー量をパワーメーターを用いて測定した。結果は、全長20cmのとき、99.1μW、全長40cmのときが、188μWであつた。

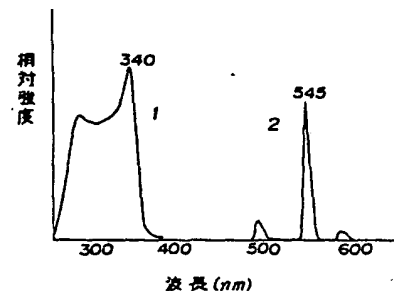
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図及び第2図は、それぞれ本発明で用いるユウロビウム錯体の1例及びテルビウム錯体の1例の吸収スペクトル図であり、Aは吸収スペクト

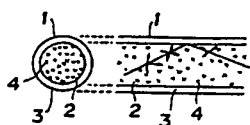
第1図



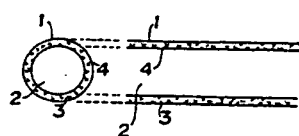
第2図



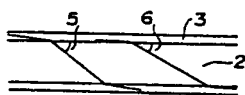
第3図



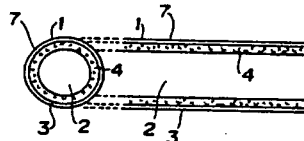
第4図



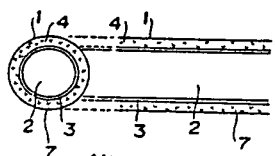
第5図



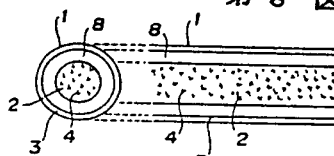
第6図



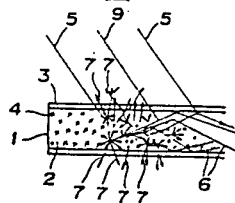
第7図



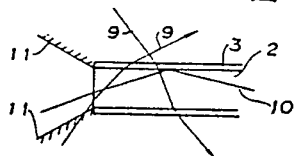
第8図



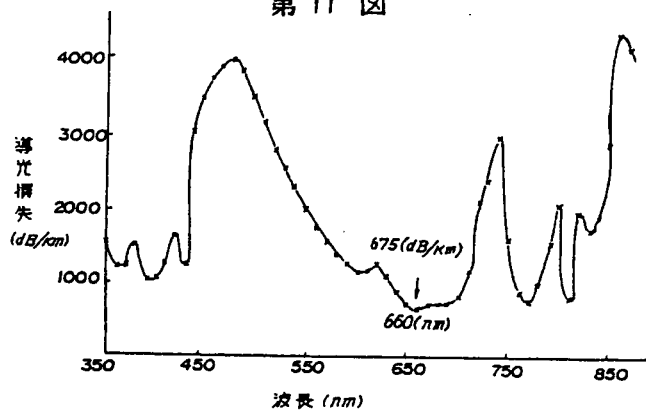
第9図



第10図



第11図



第12図

